



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

PCT

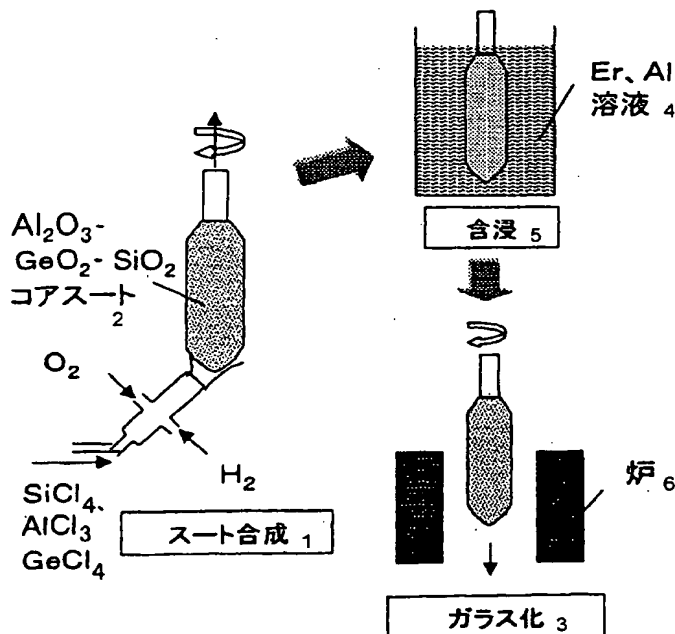
(10) 国際公開番号
WO 03/033422 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C03B 37/014, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10658
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 15 日 (15.10.2002) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 肇宏 (NAKAMURA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒100-8322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 相曾 景一 (AISO, Keiichi) [JP/JP]; 〒100-8322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 八木 健 (YAGI, Takeshi) [JP/JP]; 〒100-8322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 小相澤久 (KOAIZAWA, Hisashi) [JP/JP]; 〒100-8322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-317344 2001 年 10 月 15 日 (15.10.2001) JP
特願 2001-335626 2001 年 10 月 31 日 (31.10.2001) JP

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RARE EARTH ELEMENT DOPED GLASS AND FIBER FOR OPTICAL AMPLIFICATION USING THE GLASS

(54) 発明の名称: 希土類元素添加ガラスの製造方法およびそれを用いた光増幅用ファイバ



(57) Abstract: A fiber for optical amplification, characterized in that it exhibits a full width at half maximum in a wavelength spectrum of gain coefficient of 45 nm or more, and a maximum value of power transform efficiency of 80 % or more; and a method for producing a rare earth element doped glass for use in manufacturing the above fiber which comprises a first deposition step of depositing fine vitreous silica particles and a co-dopant (a) to prepare an aggregate of fine vitreous silica particles doped with the co-dopant (a), and a second deposition step of immersing the aggregate of fine vitreous silica particles prepared in the first step in a solution containing a rare earth element and a co-dopant (b) to thereby dope the aggregate of fine vitreous silica particles with components of the rare earth element component and the co-dopant (b).

- 1...SUITE FORMATION
2...CORE SUITE
3...VITRIFICATION
4...SOLUTION
5...IMPREGNATION
6...FURNACE

[続葉有]

WO 03/033422 A1



社内 Tokyo (JP). 森合 陽子 (MORIAI, Yoko) [JP/JP]; 〒100-8322 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(74) 代理人: 飯田 敏三 (IIDA, Toshizo); 〒105-0004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

利得係数の波長スペクトルに於ける半値全幅が45 nm以上であり、且つパワー変換効率の最大値が80%以上である光増幅用ファイバ。第1の堆積工程が、石英系ガラス微粒子と共添加物(a)とを堆積させて、前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体を得る工程であり、第2の浸漬工程が、前記第1の工程で得られたガラス微粒子集合体を、希土類元素および共添加物(b)を含有する溶液中に浸漬して、前記ガラス微粒子集合体中に前記希土類元素成分および前記共添加物成分(b)を含有させる工程である、前記ファイバの製造に用いられる希土類元素添加ガラスの製造方法。

明 細 書

希土類元素添加ガラスの製造方法およびそれを用いた光増幅用ファイバ

5

技術分野

本発明は、主に光通信の光増幅用部品等に用いられる希土類元素添加ガラスを製造する方法に関する。

10 背景技術

情報化社会の発展により、通信情報量が飛躍的に増大する傾向にあり、光ファイバ通信における高速大容量化および長距離化は、必要かつ不可欠の課題となっている。

この高速大容量化へのアプローチとして、光伝送路に用いられる
15 光ファイバの特性の最適化が行われ、また、長距離化へのアプローチとして、光ファイバのコア中にエルビウムイオンを添加したエルビウム添加光ファイバ（EDF）などの希土類添加光ファイバを用いることにより、光信号を光のまま増幅できる光ファイバ増幅器（OFA）が開発され、これらの技術の開発によって光ファイバ通信に
20 おける高速大容量化および長距離化が急速に発展している。

また、その一方で、光通信における通信容量の拡大のために、異なる波長を持つ光信号を1本の光ファイバで伝送する波長分割多重光伝送（WDM）方式による通信の開発が盛んに行われており、このWDM方式を用いた光通信システム（WDM光伝送システム）に
25 前記OFAを適用することにより、さらなる通信容量の拡大および

長距離伝送の実現が期待される。

前記 O F A の代表例として、上記 E D F を用いた光ファイバ増幅器 (E D F A) があり、この E D F A を用い、例えば E D F A の利得帯域である波長 1 5 2 0 n m ~ 1 6 2 0 n m の範囲の波長を伝送
5 帯域として上記 W D M 光伝送を行なうことが検討されている。

E D F A を用いて W D M 光伝送を行う場合、E D F A の利得の波長依存性は極力小さくする必要がある。この要求を実現するための技術として、E D F に、エルビウム以外の元素、例えばアルミニウムを添加することが知られている。(S.B.Poole, "Fabrication of
10 Al_2O_3 co-doped optical fibers by a solution-doping technique" ECOC'88,P433,1988 を参照。)

また、E D F A を用いて W D M 光伝送を行う場合、E D F のエネルギー変換効率は極力高くする必要がある。この要求を実現するためにはエルビウムの添加量を増加させればよいが、一般に希土類イオン同士が会合すると、希土類イオンによるエネルギー変換効率が低下する現象、いわゆる濃度消光が発生することが知られている。
15 この濃度消光を防止する技術の一例として、 SiO_2 ガラスに、希土類酸化物と、該希土類酸化物とのモル比でその 1 0 倍以上のリンまたはアルミニウムのどちらか一方または両方を組み合わせてドー
20 プすることが知られている。

これらの公知技術からわかるように、希土類元素とアルミニウムを添加した光ファイバは、E D F A の増幅特性を向上させるものとして有望であるといえる。

また、石英系ガラスに希土類元素とアルミニウムとを添加する方法として、次の技術が知られている。
25

(1) 気相合成法により得られた石英ガラス微粒子集合体に塩化アルミニウムと塩化エルビウムを溶解したアルコール溶液を浸透させた後、加熱焼結する技術。

(2) 気相合成法により得られた、アルミニウム酸化物を含む石英
5 ガラス微粒子集合体を希土類化合物の溶液に浸漬した後、加熱焼結する技術。

しかし、従来の石英系ガラスに希土類元素とアルミニウムとを添加する方法には、下記のような問題点がある。

前述の(1)の方法によれば、アルミニウムの添加を安定して行
10 うことが可能であるとされているが、この技術を用いてアルミニウムを大量に添加しようとする、アルミニウムが偏在するため添加量には限界がある。

また、前述の(2)の方法によれば、アルミニウムを多量に添加することが可能となるが、塩化エルビウムを溶解したアルコール溶
15 液を浸透させて加熱焼結した後に、アルミニウムがエルビウムの周囲に効率的に配置されない、ガラス中のエルビウムの濃度が500 mass ppm以上となるようにエルビウムを多量に添加した場合には、濃度消光の発生を完全には抑制することができない。

また、前述の(1)或いは(2)の方法でアルミニウムとエルビ
20 ウムを添加された石英ガラス微粒子集合体は、不活性ガス雰囲気中において70～100℃に加熱して、集合体に含まれた溶液中の溶媒としてのアルコール成分を蒸発させることにより乾燥させ、その後降温で透明ガラス化させるという工程を経る。

しかし、不活性ガス雰囲気中において70～100℃に加熱する
25 ことによりアルコールを除去して乾燥し、その後透明ガラス化する

ことになるが、不活性ガス雰囲気中における70～100℃の加熱では十分に結晶水を除去することができない。そのため、その後の透明ガラス化時に急激に加熱することにより、結晶水や残留している溶媒成分、溶液に含まれた大気中の水分等が急激に蒸発することによって、ガラス微粒子集合体がダメージを受け、クラック発生の原因となっていた。また、ガラス化時の急激な加熱自体が集合体の乾燥時に発生した微細なクラックを拡大し、特にガラス化後の表面近傍のクラックを大きくしていた。

また、溶液で投入した塩化アルミニウムなどの共添加物原料の量に対する最終的なガラス中でのアルミニウムなどの共添加物の量の比である残留率を考えると、アルコール乾燥後に1000℃以上の高温に急激にさらすことによって、多くの共添加物原料は揮発してしまい、最終的な残留率は非常に低くなっていて、歩留まりの悪化を招いていた。

また、多種多様なドーパントを用いた場合、シリカガラスのガラス形成能は著しく低下し、高温処理や、後工程でガラス構造が変化することがある。とくにEDFに多量にドーブされるAlをドーブすると、クリストバライトやムライトなどの結晶が通常の光ファイバ母材では考えられない低温で発生する。

Al気相ドーブ法を用いれば、アルミニウムを多量に添加することが可能となるが、多量にAlを添加すればするほど通常の光ファイバ母材と同様の工程では結晶化が発生し、それに伴う発泡などで光ファイバ母材とすることができない。

また、外径を3～20mmとなるように加熱延伸してアルミニウム添加ガラス母材（コアースト）を透明化することが出来るが、クラッ

ド層付けできる最小径は 5mm であり、それ以上の径の場合はその後のクラッドガラス化における熱処理によって再結晶化してしまい、発泡クラックなどが発生する問題点がある。

そこで、本発明では、希土類元素および該希土類元素の機能を向上させる添加物を多量に安定して含有させるための手段を提供することを目的とする。

本発明の上記及び他の目的、特徴及び利点は、添付の図面とともに考慮することにより、下記の記載からより明らかになるであろう。

10 図面の簡単な説明

図 1 (a) ~ 図 1 (c)、図 2 (a) ~ 図 2 (c) 及び図 3 (a) ~ 図 3 (c) は、本発明法または従来法の希土類元素添加ガラスの製造方法により得られた希土類元素添加ガラスのガラス組成を各々工程に従って示した模式図である。

15 図 1 (a) ~ 図 1 (c) は、本発明の希土類元素添加ガラスの製造方法の一例により得られた実施例 1 ~ 4 のガラス組成をそれぞれ製造工程に従って示した模式図である。

図 2 (a) ~ 図 2 (c) は、従来の溶液含浸法だけでの希土類元素添加ガラスの製造方法により得られた比較例 1、3、4 のガラス組成をそれぞれ製造工程に従って示した模式図である。

図 3 (a) ~ 図 3 (c) は、従来の Al 気相ドーブ法と Er のみ溶液含浸法での希土類元素添加ガラスの製造方法により得られた比較例 2 のガラス組成を、それぞれ製造工程に従って示した模式図である。

図 4 は、第 2 の工程で添加するアルミニウム濃度とエルビウム濃度との関係を示す説明図である。

図 5 は、本発明方法の一実施態様に従った工程のフローチャートである。

図 6 は、図 5 の一部の工程についての概略説明図である。

図 7 は、酸化工程での昇温レートを示した図である。

- 5 図 8 (a)、8 (b) 及び 8 (c) は、クラッド層付けにおけるコアの状態とクラッド層付け後の状態を工程に従って示した概略図である。

図 9 は、パワー変換効率の測定系を示した概略図である。

- 10 図 10 は、図 9 で例示した測定系によって得られた測定結果の一例を示したグラフである。

図 11 は、利得係数 ($g^* \text{ (dB/m)}$) の波長スペクトルの測定例を示したグラフである。

図 12 は、酸化処理装置の概略図である。

15 発明の開示

本発明によれば、以下の手段が提供される。

(1) 利得係数 ($g^* \text{ (dB/m)}$) の波長スペクトルに於ける半値全幅 (F W H M) が 45 nm 以上であり、且つパワー変換効率の最大値が 80 % 以上であることを特徴とする光増幅用ファイバ。

- 20 (2) 第 1 の堆積工程が、石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子と共添加物 (a) の原料を反応させて得られた共添加物 (a) とを堆積させて、前記共添加物 (a) が添加された石英系ガラス微粒子集合体を得る工程であり、第 2 の浸漬工程が、前記第 1 の堆積工程によって得られた前記共添加物 (a) が添加された石英系
25 ガラス微粒子集合体を、希土類元素および共添加物 (b) を含有する溶

液中に浸漬して、前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体中に前記希土類元素成分および前記共添加物成分(b)を含有させる工程であることを特徴とする、前記(1)項記載の光増幅用ファイバの製造に用いられる希土類元素添加ガラスの製造方法。

- 5 (3) 石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子を堆積させて石英系ガラス微粒子集合体を得る第1の堆積工程と、該石英系ガラス微粒子集合体を希土類元素溶液中に浸漬して該石英系ガラス微粒子集合体中に希土類元素成分を含有させる第2の浸漬工程とを有する希土類元素添加ガラスの製造方法にあって、
- 10 前記第1の堆積工程が、希土類元素による波長特性を調整する元素からなる元素群(A)から選択された共添加物(a)を添加して行われ、前記第2の浸漬工程が、該希土類元素と前記希土類元素のエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群(B)から選択された共添加物(b)を添加して行われ、かつ前記元素群(A)および(B)のいずれに
- 15 も少なくともアルミニウムが含まれることを特徴とする、前記(2)項記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

(4) 前記第2の浸漬工程で添加されるアルミニウムの濃度が1.5 mass%以下(通常0.1 mass%以上)であることを特徴とする前記(2)又は(3)項記載の希土類添加ガラスの製造方法。

- 20 (5) 前記第1の堆積工程において添加されるアルミニウムの濃度が、前記第2の浸漬工程で添加されるアルミニウムの濃度と同じかそれ以上であることを特徴とする前記(2)～(4)項のいずれか1項記載の希土類添加ガラスの製造方法。

- (6) 前記石英系ガラス微粒子集合体に希土類元素成分および共添
25 加元素成分を含有させる前記浸漬工程後に、該希土類元素を添加す

る浸漬工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を乾燥させる乾燥工程と、該乾燥工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を脱水する脱水工程と、該脱水工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を焼結する焼結工程とを含む希土類元素添加ガラスの製造方法において、前記乾燥工程と前記脱水工程との間に、前記浸漬工程により添加された希土類元素成分および／または共添加元素成分を酸化処理する酸化工程を含むことを特徴とする前記（２）～（５）項のいずれか１項に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

（７）前記酸化処理は、酸素含有雰囲気で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から希土類元素成分及び共添加元素成分が完全に酸化される温度まで $600^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下（通常 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以上）の昇温速度にて上昇する工程で行われることを特徴とする、前記（６）項に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

（８）前記酸化処理の工程には、前記浸漬工程により添加された希土類元素成分又は共添加元素成分の少なくとも一方に含有される結晶水を除去する結晶水除去工程を含むことを特徴とする、前記（６）又は（７）項に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

（９）前記結晶水除去工程は、酸素含有雰囲気中で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から実質的に結晶水が完全に除去される温度まで $30 \sim 240^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度にて上昇した後実質的に保持させる工程であることを特徴とする、前記（８）項に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

（１０）石英系ガラスロッドの外周面にガラス層を形成することにより新たなガラスロッドを得る工程を有する光ファイバ母材の製造方法において、該ガラス層が形成される前のガラスロッドをその外

周面の最大粗さ（ R_y ）が $0.5\mu\text{m}$ 以下となるように機械的手段で処理し、ついで前記外周面を洗浄した後に前記ガラス層を形成することを特徴とする、前記（１）項記載の光増幅用ファイバの製造に用いられる希土類元素添加光ファイバ母材の製造方法。

- 5 （１１）石英系ガラスロッドの外周面にガラス層を形成することにより新たなガラスロッドを得る工程を有する光ファイバ母材の製造方法において、該ガラス層が形成される前のガラスロッドをその外周面の最大粗さが $3\mu\text{m}$ 以下となるように第１の機械的手段で処理し、ついで該第１の機械的手段により処理された該ガラスロッドを
10 その外周面の最大粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下となるように第２の機械的手段で処理し、ついで前記外周面を洗浄した後に前記ガラス層を形成することを特徴とする、前記（１０）項に記載の希土類元素添加光ファイバ母材の製造方法。

- （１２）少なくとも一部に結晶を含むシリカ系ガラスからなる母材
15 を、ガラス形成温度より高い温度で加熱し、その結晶がガラスから析出可能な冷却速度以上で冷却したことを特徴とする、前記（１）項記載の光増幅用ファイバの製造に用いられるシリカガラス。

- （１３）母材の作製法が、微粒子を堆積させシリカ系ガラス微粒子集合体を作製する工程と、その母材を緻密なガラス体にするために
20 加熱処理を行う工程からなることを特徴とした、前記（１２）項記載のシリカガラス。

- （１４）前記冷却速度が以下の式にて表されることを特徴とする前記（１２）又は（１３）項記載のシリカガラスの製造方法。

$$\text{冷却速度 } (^{\circ}\text{C}/\text{sec}) = -178 \times \ln(r) + 618$$

- 25 ここで、 r ：母材半径(mm)である。

(15) 前記結晶が生成可能な冷却速度は材料の組成によって決定する速度とし、その冷却速度より以下の式から結晶化しない母材半径を決定することを特徴とする前記(12)又は(13)項記載のシリカガラスの製造方法。

5 母材半径 (mm) = EXP { - (S - 618) / 178 }

ここで、S : 冷却速度 (°C/sec) である。

(16) 直径で 5mm 以上の希土類元素および Al 化合物を含有させた希土類元素添加シリカガラスにおいて Al の含有量が 3.5mass%以上 (さらに好ましくは 4 mass%以上、通常 8 mass%以下) であることを
10 特徴とする、前記(1)項記載の光増幅用ファイバの製造に用いられる希土類元素添加シリカガラス。

(17) 前記結晶相の全体もしくは一部がムライトであることを特徴とする前記(12)、(13)及び(16)項のいずれか1項記載の希土類元素添加シリカガラス。

15 (18) 前記結晶はガラス相からの遷移もしくはガラス相からの析出によって、全体の体積が減少する材料であることを特徴とする前記(12)、(13)、(16)及び(17)項のいずれか1項記載の希土類元素添加ガラス。

(19) シリカ系ガラス原料を反応させて得られたシリカ系ガラス
20 微粒子を堆積目標物に堆積させる光ファイバ母材の製造方法において、コア部またはクラッド部あるいはそれらの一部分が直径で 5mm 以下になるまでコアまたはクラッドまたはそのどちらかが結晶構造を有し、コア部またはクラッド部あるいはそれらの一部分が直径で 5mm 以下になった工程で高温加熱し細径化してガラス状態に変える
25 ことを特徴とする、前記(1)項記載の光増幅用ファイバの製造に

用いられる希土類元素添加ガラスの製造方法。

(20) 前記加熱処理が、1000℃～1500℃の範囲であることを特徴とする前記(13)項記載の希土類元素添加光ファイバ母材の製造方法。

- 5 (21) 前記冷却(急冷)処理の冷却速度が400℃/sec以上(通常600℃/sec以下)である事を特徴とする前記(12)項記載の希土類元素添加光ファイバ母材の製造方法。

前記(19)項記載の方法は、例えば、前記(2)～(11)、(14)、(15)、(20)及び(21)項記載の製造方法として、前記(12)、(13)及び(16)～(18)項記載のガラスの製造方法として好適な方法である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明をさらに説明する。

- 15 本発明の光増幅用ファイバは、利得係数(g^* (dB/m))の波長スペクトルに於ける半値全幅(FWHM)が45nm以上、好ましくは47nm以上、さらに好ましくは49nm以上であり、且つパワー変換効率の最大値が80%以上、好ましくは82%以上、さらに好ましくは85%以上である。本発明の光増幅用ファイバにお
- 20 いては、前記半値全幅(FWHM)は、通常55nm以下、パワー変換効率の最大値は通常95%以下である。

本発明において、パワー変換効率の最大値とは、以下の式で得られる値をいう。

$$\text{パワー変換効率最大値} = [P_{s^{out}} - P_{s^{in}}] / P_{p^{in}}$$

- 25 ここで、

$P_{s^{out}}$ は、光増幅用ファイバ（例えば EDF）端面における出力信号光強度であり、

$P_{s^{in}}$ は、光増幅用ファイバ端面における入力信号光強度であり、

5 $P_{p^{in}}$ は、光増幅用ファイバ端面における励起光強度である。

また、これらの光強度は、図 9 に示す測定系を用いて測定することができる。

10 本発明において共添加物とは、希土類元素添加石英ガラス中に添加される希土類元素以外の成分をいう。

以下、元素群(A)から選択された共添加物(a)及び元素群(B)から選択された共添加物(b)について説明する。

元素群 (A) を構成する、希土類元素による波長特性を調整する元素とは、例えば利得の波長特性を平坦化する元素をいう。

15 元素群 (B) を構成する、希土類元素のエネルギー変換特性を調整する元素とは、例えば Er 等の希土類元素の会合によって発生する濃度消光を防ぐ元素をいう。

元素群(A)から選択された共添加物(a)は、石英系ガラス微粒子集合体の形成時に同時に添加されるものであるが、希土類元素と比較して大量の添加物を添加することが可能である。希土類元素添加ガラスに必要とされる特性との関係で、共添加物(a)としてはアルミニウムが好ましい。また、共添加物(a)としては、アルミニウムのほかリン、ホウ素などが利用可能である。共添加物 (a) は、希土類元素添加ガラスに対して通常 0.1 ~ 8 質量%、好ましくは 1.5 ~
20 5 質量% 添加することができる。

元素群(B)から選択された共添加物(b)は、希土類元素と同時に添加されるものであり、いわゆる溶液含浸法が適用できるものが好ましい。具体例としてはアルミニウム、ランタンなどが挙げられる。また、希土類元素添加ガラスに必要とされる特性との関係も考慮すると、共添加物(b)としてはアルミニウムが好ましい。通常、共添加物としてアルミニウムを添加する方法として、 $AlCl_3$ を希土類元素の溶液に溶解させる方法が一般的であるが、その他に $AlCl_3$ の水和物を用いたり、アルミニウムの微粒子を希土類元素の溶液に分散させて添加させる方法もある。共添加物(b)は、希土類元素添加ガラスに対して通常0.1～5質量%、好ましくは0.1～1.5質量%添加することができる。

すなわち、共添加物(a)および共添加物(b)には、アルミニウムが含まれていることが好ましい。

共添加物(a)及び(b)の総添加量は、希土類元素添加ガラスに対して通常0.1～8質量%であり、好ましくは1.5～5質量%である。この場合、共添加物(a)と(b)との配合比は、通常20:1であり、好ましくは15:1である。

希土類元素としては、特に制限されないが、波長1520～1620nmの波長帯の範囲内に利得帯域を設定したい場合には、エルビウム(Er)を用いることが好ましい。他の波長域に対応する場合は、イッテルビウム(Yb)、ツリウム(Tm)、ネオジム(Nd)などを用いることもできる。希土類元素成分は、希土類元素添加ガラスに対して通常0.02～0.5質量%、好ましくは0.05～0.3質量%添加することができる。

また、希土類元素としてエルビウムを用いた場合、いわゆる濃度

消光を発生させることなくエルビウムの添加量を増大させるために、共添加物(b)としてエルビウム以外の希土類元素、例えばイッテルビウム(Yb)やランタン(La)を共添加することがさらに好ましい。この場合、エルビウム以外の希土類元素については、本発明により得られる希土類元素添加ガラスの特性を考慮して元素の種類および添加量が決定される。

第1の堆積工程は、石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子および共添加物(a)の原料を反応させて得られた共添加物(a)とを堆積目標物に焼結後の厚さが直径で5mm又は厚さが2.5mm以上となるように堆積させて、共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体を得る工程である。ここで、共添加物(a)としてアルミニウムが好ましいことは前述のとおりである。例えばMCVD法(改良化学蒸着(CVD)法)などの場合には、合成管の内側にスート(15)を堆積させる。VAD法(気相軸付け法)では出発母材の軸方向に堆積させる。OVD法(外付け法)では出発母材の径方向に堆積させる。MCVD法ではガラスの厚さとしては数mmが限度だが、OVD法、VAD法ではφ40mm以上のガラス母材を作ること(20)は容易である。

20

第2の浸漬工程は、前記第1の堆積工程によって得られた前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体を、希土類元素および共添加物(b)の溶液中に浸漬して、前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体中に前記希土類元素成分および共添加物(b)成分を含有させる工程である。溶液含浸法に用いる溶液は、メ

25

タノール、エタノール、水、塩酸などを適用することができる。

- ここで、共添加物(b)成分としてアルミニウムが好ましいことは前述のとおりである。また、溶液中の共添加物(b)の濃度が大きすぎると、溶液の粘度が大きくなり、浸漬処理の時間を増大させるので、
- 5 溶液中の共添加物(b)の濃度は、溶媒をメタノールとした場合、2 m o l %を超えないことが好ましい。

- その後、これらの集合体に含浸された溶液中の溶媒成分を（例えば加熱などの方法により）乾燥除去する工程を行い、乾燥された集
- 10 合体中に含まれた希土類元素化合物および共添加元素化合物を酸化処理後、その集合体を高温で脱水、焼結する。上記酸化工程は酸素含有雰囲気で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から希土類元素成分及び共添加元素成分が完全に酸化される温度まで穏やかに上昇する工程である。

- 15 ここで、温度が穏やかに上昇することは、乾燥工程終了後のガラス微粒子集合体に含まれる水分等によるクラックの発生を抑制する観点で必要であり、このときの温度変化率は一時間あたり好ましくは約+30～150℃であり、より好ましくは40～100℃である。

- 特にガラス微粒子集合体の加熱初期、具体的には室温付近から
- 20 200～300℃の範囲までの加熱については集合体の熱伝導が悪いことによる影響を最小限に押さえるため、出来るだけ穏やかに、具体的には温度変化率が1時間あたり約+30～240℃となるように温度を上昇させることが好ましい。それ以降は比較的溫度変化率をたとえば1時間あたり約600℃程度まで高くしても差し支えない。

- 25 酸化工程の上限の温度は、約1200℃である。温度を高くしす

ぎると、集合体の密度が必要以上に高くなり、次工程の脱水工程において脱水が効率よく行われないためである。酸化工程の酸素含有雰囲気とは、空気中、He、Ar等の不活性ガスと O_2 の混合ガス、酸素ガスなどをいう。因みに、前記脱水工程は塩素を含有する不活性ガス雰囲気で行われ、前記焼結工程は実質的に不活性ガスのみの雰囲気にて行われる。

また、酸化工程には、浸漬工程（希土類元素添加工程）により添加された希土類元素成分又は共添加元素成分の少なくとも一方に含有される結晶水を除去する結晶水除去工程が含まれていることが好ましい。

この結晶水除去工程は、酸化雰囲気で行われ、かつ雰囲気温度はほぼ常温から結晶水が完全に除去される温度まで穏やかに上昇するような工程であることが好ましい。この結晶水除去工程及び酸化工程の昇温パターンの例を図7に示した。

図7のグラフにおいて、 200°C 以下が結晶水除去（脱離）処理域（酸素雰囲気）、 200°C から $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ までが酸化処理域（酸素雰囲気）である。

なお、結晶水が完全に除去される温度とは、常温常圧において 100°C 以上であるが、共添加元素成分の気化温度以下で行うのが好ましい。例えば共添加元素成分として塩化アルミニウムを用いたときには、塩化アルミニウムの気化が発生する温度（常温常圧において約 130°C ）以下で行うことが好ましく、塩化アルミニウムの昇華点の温度（常温常圧において約 182°C ）がその上限となる。

また、前記集合体は熱伝導が悪いので、特に結晶水除去工程においては、クラックの発生を防止するため、集合体の表面の温度と内

部の温度とがほぼ同じになるように集合体の雰囲気温度を上昇させる必要がある。また、集合体の径方向のみならず長手方向でもほぼ同じ熱履歴となる必要がある。

- 5 そのため、加熱炉内の温度がほぼ一定となる部分ができるようにヒータ等の加熱手段を制御し、温度がほぼ一定となる部分に集合体を配置させ、集合体全体を徐々に加熱するかほぼ一定の温度に保持することが好ましい。従ってスートの大きさにより昇温レートを変える必要があるのはいうまでもない。

- 10 このときの温度変化率は、酸化工程における温度変化率よりも緩やかである必要があり、平均温度変化率が1時間あたり通常約+10～120℃程度であり、約+10～+80℃程度であることが好ましく、より好ましくは約10℃～60℃である。

本発明において酸化工程に用いる酸化処理装置は特に制限するものではないが、例えば図12に示す装置により行うことができる。

- 15 図中、1は酸化処理をする石英系ガラス微粒子集合体を昇降する昇降軸（石英）、2は上蓋、3は希土類元素成分を含浸などによって含有させた石英微粒子集合体（スート）4の把持部であり、5は出発母材（出発ロッド）である。20は前記石英微粒子集合体（スート）を加熱する加熱炉（酸化処理炉）である。この加熱炉20は酸化処理炉本体21からなり、断熱材22とヒータ23により加熱される炉心管（石英）24を有している。24aは炉心管の処理ガス（酸素含有ガス）導入部であり、24bは排気管である。

- 25 上記好ましい実施態様中、石英系ガラス微粒子集合体中において、アルミニウム化合物の含有量は特に制限はないが、石英系ガラス微粒子集合体中、通常10質量%以下、好ましくは1.5～8mass%とする。

上記酸化処理後の脱水・焼結工程において、脱水は、好ましくは 1000℃以上であり、焼結は、例えばヘリウム雰囲気中で好ましくは 1400～1700℃で行われる。

- 5 これらにより作製されたガラス微粒子集合体を脱水工程などを経て焼結を行い、コアロッドを得る。このコアロッドの相はガラスとは限らない。なお、上記脱水工程または焼結工程の少なくとも一方において、雰囲気ガスにフッ素を添加することにより、希土類元素添加ガラスにフッ素を添加させることも可能である。
- 10 アルミニウム添加量がたとえば 3.5mass%以上となると、集合体内でのアルミニウムによる白濁が発生しやすくなる。従来白濁した場合は、その部分を除去しなければ、得られたガラスを光増幅用光ファイバなどの用途に使用することが出来ないと考えられていた。3.5mass%程度であれば火炎加工旋盤での強熱加工、急冷透明化によ
- 15 ってコアロッドは透明ガラスとなる。しかし、3.5mass%以上の場合、コアーストを直径 7mm 程度、厚さで 3.5 mm まで細径化して強熱加工、急冷透明化しないと透明化しない。このときの冷却速度は 350℃/sec 程度である。もしも、透明化させた場合でも、後工程での加熱により再白濁化する。この場合、直径で 5 mm、厚さ 2.5mm 程度まで
- 20 細径化してやれば後工程でも透明化したまま保持されるが、VAD 法や OVD 法の場合、細径化しすぎるとクラッド層付けが非常に困難になり、実用に耐えない。このときの冷却速度は 400℃/sec 程度である。MCVD 法などの内付け法の場合は、コア層の厚さを薄く出来るので透明化したまま後工程を行うことが出来る。前記本発明で適用可
- 25 能な急冷処理に対して、現状の最大径（約 50 mm φ）の母材の場

合は、冷却速度は通常 50 °C/sec 以上である。

そこで本発明では、Al 高濃度のコアロッドを白濁、結晶化させたままクラッド層付けすることによって上記問題を解決した。

従来、Al 3.5mass%以上のコアロッドを強熱加工、急冷透明化をしクラッド層付けした場合、後工程において再白濁し、これにより
5 コアとクラッドの界面に発泡やクラックなどが発生していた。白濁のままクラッド層付けを行う場合、クラッド層付け時の脱水、焼結処理での構造変化や相変化による大きな体積変化が発生せず、発泡やクラックなどを大幅に抑制できる。白濁したコアは最終的に線引
10 で透明化される。このときはクラッド、コアとも粘度が大幅に低下するので、体積変化の影響をキャンセルできるので発泡などはほとんど発生しない。また、線引では径が非常に小さくなり熱容量も急激に低下するので最低でも 1000°C/sec 程度の急冷が出来るため、ガラス状態のままで光ファイバとすることが出来る。

15 これらのコアガラスの白濁はおもに相転移もしくは結晶化によるもので相転移もしくは結晶化によりコアガラスは大きな性質の変化を持つ。特に、他のドーパント量によっても異なるが Al 濃度が 3.5mass%以上の場合は、発生相はムライトを主なものとし、これらの密度はシリカガラスよりも大きいために、コア全体の体積を収縮
20 させる方向にしてしまう。しかも、Al が高濃度なために Al ドープシリカガラスの熱的安定性は非常に低く、クラッド層付けの長時間の熱処理において白濁してしまう。逆に Al が 3.5mass%以下の場合、発生相はクリストバライトを主なものとし、線膨張率が大きいために発生相によって体積は膨張する方向となっている。

25 このようにして得られた希土類元素添加ガラスは、たとえばその

周囲にさらに石英系ガラス層が形成された後、適当な径に延伸されて希土類元素添加光ファイバとなる。この光ファイバは、光増幅用光ファイバ、光ファイバレーザなどに利用される。

本発明の別の好ましい実施態様としては、例えば、以下の手段が
5 挙げられる。

(I) 石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子を堆積目標物である出発母材に堆積させて石英系ガラス微粒子集合体を得る第1の堆積工程と、該石英系ガラス微粒子集合体を希土類元素溶液中に浸漬して該石英系ガラス微粒子集合体中に希土類元素成分を含有させる第2の浸漬工程とを有する希土類元素添加ガラスの製造方法にあって、
10

前記第1の堆積工程が、希土類元素のエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群(A)から選択された共添加物(a)を添加して行われ、前記第2の浸漬工程が、前記希土類元素によるエネルギー変換特性を調整する元素からなる元素群(B)から選択された共添加物(b)を添加して行われ、かつ前記元素群(A)及び(B)のいずれにも少なくともアルミニウムが含まれることを特徴とする希土類元素添加ガラスの製造方法。
15

(II) 石英系ガラス微粒子集合体に希土類元素成分および共添加成分を含有させ、乾燥後、酸化処理し、次いで脱水処理及び焼結処理することを特徴とする希土類元素添加ガラスの製造方法。
20

本発明によれば、希土類元素の機能を向上させる添加物を安定して含有させることが可能となり、高性能の希土類元素添加ガラスを容易に得ることが可能となる。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここでは、VAD法により本発明を実施する方法を述べるが、OVD法、MCVD法など、製造工程中でガラス微粒子集合体を得ることができる他の方法にも適用できることはいうまでもない。

図5及び図6に、この希土類添加シリカガラス製造の代表的な工程フローを示す。

まず、前述の第1の工程をVAD法により実施し、 SiCl_4 を火炎加水分解して得られた SiO_2 微粒子と、 GeCl_4 を火炎加水分解して得られた GeO_2 微粒子と、 AlCl_3 を火炎加水分解して得られた Al_2O_3 微粒子とを堆積目標物である出発母材（出発ロッド）に堆積させて、アルミニウムが添加された石英系ガラス微粒子集合体を得た。スートの径方向の厚さは（半径もしくはロッドに付着したスート厚さ）2.5mm以上であった。ここで、 AlCl_3 の供給量を変化させたところ、石英系ガラス微粒子集合体中に最大約8mass%のアルミニウムを添加することが可能であった。

次に、前述の第2の工程を実施し、前記第1の工程によって得られたアルミニウムが添加された石英系ガラス微粒子集合体を、 ErCl_3 および AlCl_3 のメタノール溶液中に浸漬し、その後の乾燥工程、酸化工程、脱水工程、焼結工程を経て、エルビウムおよびアルミニウムが添加された希土類元素添加ガラスを得た。

尚、前記第2の工程の後に実施した前記酸化工程の効果を確認するために、酸化工程を経ないで製造した場合に対するエルビウムとアルミニウムの残率を測定した結果を表1に示す。結果は残率の相

- 対値として残率比で表す。ここで、残率とは、焼結まで完了して得られた希土類元素添加ガラス中に残存したエルビウムまたはアルミニウムの量の、浸漬工程でメタノール溶液中に導入されたエルビウムまたはアルミニウムの量に対する比（原子比）をいう。また、残率比とは、前記酸化工程を経て作製した場合の残率を、前記酸化工程を経ないで作製した場合の残率を 1 として相対的に表わした比（原子比）をいう。
- 5

表 1

	酸化工程有	酸化工程無
ガラス微粒子集合体の組成	実質的に SiO_2 のみ	
嵩密度	最終的に有効部となる箇所において約 0.5 g/cm^3 に均一化	
浸漬工程の溶液の濃度 (エタノールに対して)	塩化エルビウム六水和物を約 0.2 mass% 塩化アルミニウム六水和物を約 1.8 mass%	
乾燥条件	ほぼ常温の清浄な窒素雰囲気中で乾燥	
酸化条件 1 (結晶水除去工程)	常温から 100°C まで約 $20^\circ\text{C}/\text{時}$ で昇温後、約 130°C まで約 $5^\circ\text{C}/\text{時}$ で昇温	実施せず
酸化条件 2 (結晶水除去工程以外)	結晶水除去工程に引き続いて約 130°C から約 900°C まで約 $150^\circ\text{C}/\text{時}$ で昇温	実施せず
脱水条件	約 $1000^\circ\text{C} \times 5$ 時間	
焼結条件	約 $1350^\circ\text{C} \times 5$ 時間	
エルビウム残率比 (原子比)	1.8 ~ 2.3	1
アルミニウム残率比 (原子比)	2.0 ~ 2.4	1

表 1 の結果から明らかなように、酸化工程を設けることにより、浸漬工程に於いて母材中に添加されたエルビウム及びアルミニウムが脱水及び焼結工程に於いて揮発することなく、或いは揮発する量が大幅に減少するため、効率よく高濃度の添加を行うことができる。

- 5 また、エルビウム以外の希土類元素については、該メタノール溶液中にさらに $YbCl_3$ または $LaCl_3$ をも溶解させて同様に希土類元素添加ガラスを得た。

ここで、Al の濃度を変化させた際のエルビウム、アルミニウムの添加量の実例を表 2 に示す。なお、エルビウムの添加量について
10 は、希土類元素添加ガラスに要求される特性を考慮して、0.1 mass% となるようにした。

なお、各元素（成分）の添加量は、得られる希土類元素添加ガラス中の添加量として示す。

- 焼結工程（コアガラス化）では、このようにして得た希土類元素
15 添加ガラスを $1450^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ で無理に透明化せず、焼結、無孔化させて、コアガラスを得た。高温にすれば透明化する場合もあるが、炉内でコアロッドが伸びてしまう恐れがある。コアガラスのガラス化終了後としては、透明でも白濁でもよい。しかし、必ず無孔化している必要があるので温度はフッ素なしの場合は通常 $1350^{\circ}\text{C} \sim$
20 1500°C 、好ましくは $1400^{\circ}\text{C} \sim 1450^{\circ}\text{C}$ とし、フッ素ありの場合は通常 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $1230^{\circ}\text{C} \sim 1270^{\circ}\text{C}$ とする。

- このコアガラスを、延伸、機械加工してコアロッドとした。コアロッドの直径は 10mm とした。表面がガラスの場合は火炎加工を行い、
25 コアロッドとしてよい。また、コアガラス表面が結晶化等により荒

れている場合は機械加工を行ってコアロッドとしてもよい。火炎加工などでコアロッドが透明化した場合は、適宜アニールを行い、コアガラスは全体に白濁させた。アニール温度の上限はコアロッドが伸びないように通常 1300°C 以下とし、好ましくは 1250°C 以下である。アニール時間としては通常1時間以上とし、好ましくは4時間以上である。表面を機械加工する場合は表面粗さの最大粗さは通常 $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

なお、本発明において、ガラスロッドの表面の最大粗さ (R_y) 及び平均粗さ (R_a) は、「J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4」に規定される表面粗さの定義に従っている。

本実施形態においては、ガラス層が形成される前のガラスロッドの外周面を機械的手段で仕上げ処理するにあたり、円筒状の容器内でガラスロッドを鉛直にかつ回転可能に把持し、容器内に酸化セリウム、コロイダルシリカ等の砥粒を混合させた水などの液体を満たした状態でガラスロッドを回転させることで、ガラスロッドの外周面の最大粗さを $0.5\mu\text{m}$ 以下にすることが可能となる。この場合、最大粗さは $0.2\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。最大粗さはできる限り小さくすることが好ましく、最も好ましくは最大粗さが $0\mu\text{m}$ である。また、上記の処理方法により、最大粗さ $0.05\mu\text{m}$ 程度までは実現可能である。

なお、ガラスロッドの外周面を機械的手段で処理するに際しては、処理を2段階に分けて、外周面の最大粗さが $3\mu\text{m}$ 以下となるように第1の機械的手段で前処理し、次いで上記の機械的手段（第2の機械的手段）で仕上げ処理をすると、効率よく表面処理を行うことができる。この前処理には、従来技術（ガラスロッド表面を火炎で

研磨する方法、ガラスロッド表面を砥石等の機械的手法により研磨、研削する方法、ガラス管の内面又は表面をヒータ等の手段で加熱溶解する方法、フッ酸等を用いた化学的手段により前処理する方法など)をそのまま適用することが可能である。

- 5 本実施形態により、石英系ガラスロッドの外周面を機械的手段で処理した後に、その外周面にガラス層を形成することにより新たなガラスロッドを得る工程、または新たなガラスロッドを線引きして光ファイバとする工程などにおける新たなガラスロッドの界面での気泡の発生や界面不整などを防止することが可能となる。
- 10 この白濁したコアにクラッド層付けを行った。クラッドガラスのガラス化によってもコアは透明化することなく、白濁のままクラッドガラス化が出来た。クラッドガラス化後の延伸によってもコアは透明化しなかったが、白濁による発泡やクラックなどは発生しなかった。この母材をさらにクラッド層付けを行い、光ファイバ用母材
- 15 (プリフォーム)とした。クラッド層付けを行うにあたり、コアが細径化するとコアが透明になる場合もあるが、ほとんどの場合白濁もしくは不透明のままであった。透明になった場合は、白濁に戻ることはなかった。これらの母材を線引を行ったところ、20 k m線引して白濁による発泡での線径異常はなく、線引できた。
- 20 次に、前述の第1の工程および第2の工程を経て製造された希土類元素添加ガラスを表2のクラッド層付け前の形態にして、その外周にガラス層を形成して光ファイバ母材として、前記母材を線引して得られた光増幅用光ファイバの評価を行った。なお、光増幅用光ファイバについては、クラッド外径を125 μ mとし、評価項目は、
- 25 図11に例示した利得係数の波長スペクトルにおける半値全幅(F

WHM) と、以下の式で得られたパワー変換効率の最大値の 2 項目とした。

$$\text{パワー変換効率最大値} = [P_{s^{out}} - P_{s^{in}}] / P_{p^{in}}$$

ここで、

- 5 $P_{s^{out}}$ は、EDF 端面における出力信号光強度であり、
 $P_{s^{in}}$ は、EDF 端面における入力信号光強度であり、および
 $P_{p^{in}}$ は、EDF 端面における励起光強度である。また、これらの値は図 9 に示す測定系を用いて測定される。図 9 に示した測定系においては、信号光源（例えば、波長 1554 nm）91 からの
 10 入力信号を第 1 の光アイソレータ 92 を経て第 1 の（入力側）合波器 94 に導入し、励起光源（例えば、波長 1480 nm）93 からの光と合波する。エルビウムドープ光ファイバ（EDF）96 は、第 1 の融着点 95 において入力側と、第 2 の融着点 97 において出力側と融着しておく。出力側では、第 2 の合波器 98 において励起
 15 光源 99（例えば、波長 1480 nm）と出力信号を分波し、出力信号は第 2 の（出力側）光アイソレータ 100 を経て、光パワーメータ 101 にて出力が測定される。図 10 に、図 9 で例示した測定系によって得られた測定結果の一例を示す。

20 実施例 1～4、比較例 1～4

- 実施例 1～4 では VAD 法により $SiCl_4$ を火炎加水分解して得られた SiO_2 微粒子と、 $GeCl_4$ を火炎加水分解して得られた GeO_2 微粒子と、 $AlCl_3$ を火炎加水分解して得られた Al_2O_3 微粒子とを堆積目標物である出発母材に堆積させて、アルミニウムが添加された石英系ガラス微粒子集合体を得た。スート径は 60
 25

mmであった。ここで、 $AlCl_3$ の供給量を調整して、石英系ガラス微粒子集合体中に実施例1、3および4では4.5 mass%、実施例2では7.5 mass%のアルミニウムを添加した。

次に、前記の工程によって得られたアルミニウムが添加された石英系ガラス微粒子集合体を、 $ErCl_3$ および $AlCl_3$ のメタノール溶液中に浸漬し、その後の乾燥工程、前記酸化工程、脱水工程、焼結工程を経て、エルビウムおよびアルミニウムが添加された希土類元素添加コアロッドを得た。なお、エルビウムの添加量については、希土類元素添加ガラスに要求される特性を考慮して、0.1 mass%とし、Alの添加量は0.5 mass%となるようにした。また実施例3、4ではさらにそれぞれLa、Ybを添加した。La、Ybそれぞれの濃度は1.2 mass%とした。

これらの石英系ガラス微粒子集合体を $1450^{\circ}C \sim 1400^{\circ}C$ で無理に透明化せず、焼結、無孔化させてガラス化した。ここで $1550^{\circ}C$ まで炉温を上げれば透明化させることも可能であるが、炉内でコアロッドが伸びてしまう恐れがある。コアガラスのガラス化終了後としては、透明でも白濁でもよい。この後、このコアガラスを、延伸コアロッドとした。コアロッドの直径としては10mmとした。ここで $1200^{\circ}C$ でアニールを5時間行った。コアガラス表面が結晶化等により荒れているので機械加工を行って表面粗さを $Ry0.07 \mu m$ 、 $Ra0.01 \mu m$ にまで鏡面研磨し、洗浄してコアロッドとした。この状態でも、コアは白濁、結晶化していた。

これに対して、比較例1、3、4では、コアロッドとするときに強熱加工を行ってコアロッドを透明化した。比較例1では、径は10mm ϕ とした。比較例3、4ではさらに径を細くして、それぞれ

5 mm ϕ 、3 mm ϕ とした。その後、1200℃でアニールを5時間行った。この後、再強熱加工を行い、その後コアガラス表面が結晶化等により荒れているので機械加工を行って表面粗さを Ry 0.07 μ m、Ra 0.01 μ mにまで鏡面研磨し、洗浄してコアロッドとした。この状態ではコアは透明化している。

また、比較例2では、第2の工程でアルミニウムを添加しない以外は前記実施例と同様にして、白濁したコアスートから白濁したままのコアロッドを調製した。

このようにして得た各実施例、比較例のコアに、それぞれクラッド層付けを行い、光ファイバ母材（プレフォーム）とし、適宜線引前加工を施した後、光ファイバに線引きした。

これらの希土類添加ガラス中の各添加元素量などを表2に、光ファイバ母材を線引した結果を表3に、それぞれ示した。

なお、光増幅用光ファイバについては、クラッド外径を125 μ mとし、評価項目は、前述の、図11に例示した利得係数の波長スペクトルにおける半値全幅（FWHM）と、上記式で得られたパワー変換効率の最大値との2項目とした。

表 2

	Al 添加量 (mass%)			Ge 添加量 (mass%)	クラッド 層付け前	Er 添 加量 (mass %)	La 添 加量 (mass %)	Yb 添 加量 (mass %)
	第 1 の 工 程	第 2 の 工 程	合 計					
実施例 1	4.5	0.5	5.0	10	白濁	0.1	0	0
実施例 2	7.5	0.5	8.0	10	白濁	0.1	0	0
実施例 3	4.5	0.5	5.0	10	白濁	0.1	1.2	0
実施例 4	4.5	0.5	5.0	10	白濁	0.1	0	1.2
比較例 1	4.5	0.5	5.0	10	透明	0.1	0	0
比較例 2	5.0	0	5.0	10	白濁	0.1	0	0
比較例 3	4.5	0.5	5.0	10	透明(φ5)	0.1	0	0
比較例 4	4.5	0.5	5.0	10	透明(φ3)	0.1	0	0

表 3

	F W H M (nm)	最大パワー 変換効率 (%)
実施例 1	48	89
実施例 2	50	88
実施例 3	48	83
実施例 4	48	82
比較例 1	線引できず	測定不可
比較例 2	48	72
比較例 3	線引できず	測定不可
比較例 4	クラッド層付けできず	測定不可

- 5 表 3 に示すように、実施例 1～4 の光増幅用光ファイバはいずれも利得係数の利得帯域における半値全幅が 45 nm 以上、かつ変換効率の最大値が 80 % 以上と優れた特性を示すが、比較例 2 の線引できた光増幅用光ファイバは実施例の光増幅用光ファイバと比較して利得帯域幅または変換効率の少なくとも一方が劣ることがわかる。

比較例の光増幅用光ファイバの特性が劣る理由は比較例 2 については、エルビウムの周囲にアルミニウムが効率よく配位していないため、エルビウムイオン同士の会合による濃度消光が発生していることによるものと考えられる。

5 上記の原因を図 1 (a) ~ 図 3 (c) に製造工程に従って模式的に示したガラス組成に基づいて述べる。図 1 (a) ~ 1 (c) は、本発明の希土類元素添加ガラスの製造方法により得られた実施例 1 ~ 4 のガラス組成の模式図、図 2 (a) ~ 2 (c) は、従来の溶液含浸法のみでの希土類元素添加ガラスの製造方法により得られた比較例 1、3、4 のガラス組成の模式図、図 3 (a) ~ 3 (c) は従来の Al 気相ドーピング法と Er のみ溶液含浸法で添加する希土類元素添加ガラスの製造方法により得られた比較例 2 のガラス組成の模式図である。

15 実施例 1 ~ 4 のガラス組成を図 1 (a) ~ 1 (c) に従って説明する。まず、ガラス微粒子集合体形成工程（第 1 の堆積工程）においてアルミニウム 2 が添加され、図 1 (a) に示すように、アルミニウム粒子 2 がガラス微粒子集合体 1 内に分散した状態となる。次に、希土類元素添加工程（第 2 の浸漬工程）においてアルミニウム 2 及びエルビウム 3 が添加され、図 1 (b) に示すように、ガラス微粒子集合体 1 内にアルミニウム粒子 2 が分散し、ガラス微粒子集合体 1 間の隙間にアルミニウム粒子 2 及びエルビウム粒子 3 が閉じ込められた状態となる。これを焼結すると、図 1 (c) に示すように、アルミニウム 2 がガラス全体に分散し、かつ、エルビウム 3 はアルミニウム 2 の存在により会合しない状態となる。

25 この結果、アルミニウムの添加量が十分であり、かつエルビウム

イオン同士の会合が発生せず、濃度消光がほとんど発生しないことがわかる。

比較例 1、3、4 のガラス組成を図 2 (a) ~ 2 (c) に従って説明する。まず、ガラス微粒子集合体形成工程（堆積工程）においてはアルミニウム 2 は添加されず、図 2 (a) に示すように、ガラス微粒子集合体 1 内には添加物は分散していない状態となる。次に、希土類元素添加工程（浸漬工程）においてアルミニウム 2 及びエルビウム 3 が添加され、図 2 (b) に示すように、ガラス微粒子集合体 1 間の隙間にアルミニウム粒子 2 及びエルビウム粒子 3 が閉じ込められた状態となる。これを焼結すると、図 2 (c) に示すように、エルビウム 3 はアルミニウム 2 の存在により会合しないが、添加物は全体に分散せずに偏在した状態となる。

この結果、アルミニウム及びエルビウムがガラス微粒子集合体の微粒子の隙間であった箇所に偏在しているため、変換効率の低下を招いていることがわかる。

比較例 2 のガラス組成を図 3 (a) ~ 3 (c) に従って説明する。まず、ガラス微粒子集合体形成工程（堆積工程）においてアルミニウム 2 が添加され、図 3 (a) に示すように、アルミニウム粒子 2 がガラス微粒子集合体 1 内に分散した状態となる。次に、希土類元素添加工程（浸漬工程）においてエルビウム 3 が添加され、図 3 (b) に示すように、ガラス微粒子集合体 1 内にアルミニウム粒子 2 が分散し、ガラス微粒子集合体 1 間の隙間にエルビウム粒子 3 が閉じ込められた状態となる。これを焼結すると、図 3 (c) に示すように、アルミニウム 2 がガラス全体に分散しているが、エルビウム 3 は偏在して会合した状態となる。

この結果、エルビウムの周囲にアルミニウムが効率よく配位していないため、エルビウムイオン同士の会合による濃度消光が発生していることがわかる。

また、エルビウムの最大添加可能濃度を調査するために、第 1 の
5 工程でアルミニウム濃度が約 5 mass% となるようにアルミニウムを添加した場合に、第 2 の工程で添加するアルミニウム濃度を变化させて、濃度消光を起こさずに添加できる最大エルビウム濃度を調査した。この結果を図 4 に示す。

なお、濃度消光の発生は蛍光寿命によって調査し、蛍光寿命が 9
10 msec 以上となる場合を○(良)、7 msec 以上 9 msec 未満となる場合を△(可)、7 msec 未満となる場合を×(不良)で示した。前記○(良)及び△(可)で表わされる蛍光寿命が合格レベル、×(不良)は不合格レベルである。

図 4 より、第 1 の工程でアルミニウム濃度が約 5 mass% となるよ
15 うにアルミニウムを添加しても、第 2 の工程においてアルミニウムを添加しない場合には、エルビウム濃度が 0.1 mass% を超えると、濃度消光を起こしていることがわかる。

そこで、さらに第 2 の工程においてアルミニウムを添加すること
により、濃度消光が起こるエルビウム濃度の上限は上昇することが
20 わかる。

一方、第 2 の工程でのアルミニウム添加量がたとえば 1.5 mass%
以上となると、集合体表面でのアルミニウムによる結晶化が発生する。結晶化した場合は、その部分を除去しなければ、得られたガラスを光増幅用光ファイバなどの用途に使用することが困難となる。
25 第 2 の工程でのアルミニウム添加量が 1.5 mass% 程度の場合は

除去する部分が実用化可能な程度に少なくて済むが、アルミニウム濃度が約 5 % の場合は、アルミニウムによる結晶化が集合体内部でも多く発生するため、得られる希土類元素添加ガラスはきわめて小さくなり、生産性向上の観点から好ましくない。なお、除去する部分
5 部分が実用化可能な程度に少なくなる範囲は、第 2 の工程でのアルミニウム添加量が 2 mass% 以下の範囲であった。すなわち、第 2 の工程で添加するアルミニウム濃度は、2 mass% 以下が好ましく、1 mass% 以下であることがさらに好ましい。

10 また、比較例 1 では、透明化させたコアロッドにクラッド層付けを行った場合、クラッドガラス化後もしくはクラッドガラス化後の火炎加工時、もしくはジャケット後にコアは白濁し、大きな体積収縮が発生してクラッドとコアの界面において大きな発泡が発生したり、コアロッドにクラックが発生した。

15 比較例 3 ではさらに径を $10\mu\text{m}$ ϕ から $5\mu\text{m}$ ϕ に減少させ、延伸、強熱加工して透明なコアロッドを作製した。この母材をクラッド層付けしたところ、白濁して発泡が発生した。比較例 4 ではさらに $3\mu\text{m}$ ϕ まで細径化してクラッド層付けを試みたがクラッド層付けは
20 コアロッド径が細すぎるために十分な付着が得られず、またジャケットを試みたが径が細すぎるためにジャケット中にコアが伸びたり、曲がったりした。

実施例 2 では、さらに Al を 8mass% まで添加して、実施例 1 と同様の工程を行った。この母材も同様に線引を行えて、白濁による発泡は発生しなかった。このファイバの増幅特性は半値幅が 50nm で、
25 変換効率は 88% と良好だった。

このように、本発明の希土類元素添加ガラスの製造方法は、高性能の希土類元素添加ガラスを得るために適した方法であることがわかる。

5 なお、本発明の範囲は上述の実施例に限られないことはいうまでもない。

産業上の利用可能性

本発明の光増幅用ファイバは、光通信用の光増幅用部品として好適なものである。

10 また、本発明の希土類元素添加ガラスの製造方法は、例えば光増幅用ファイバ等の光通信用の光増幅用部品等に用いられる高性能の希土類元素添加ガラスを製造する方法として好適なものである。

15 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考えている。

請 求 の 範 囲

1. 利得係数の波長スペクトルに於ける半値全幅が45nm以上であり、且つパワー変換効率の最大値が80%以上であることを特徴とする光増幅用ファイバ。

2. 第1の堆積工程が、石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子と共添加物(a)の原料を反応させて得られた共添加物(a)とを堆積させて、前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体を得る工程であり、第2の浸漬工程が、前記第1の堆積工程によって得られた前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体を、希土類元素および共添加物(b)を含有する溶液中に浸漬して、前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体中に前記希土類元素成分および前記共添加物成分(b)を含有させる工程であることを特徴とする、請求項1記載の光増幅用ファイバの製造に用いられる希土類元素添加ガラスの製造方法。

3. 石英系ガラス原料を反応させて得られた石英系ガラス微粒子を堆積させて石英系ガラス微粒子集合体を得る第1の堆積工程と、該石英系ガラス微粒子集合体を希土類元素溶液中に浸漬して該石英系ガラス微粒子集合体中に希土類元素成分を含有させる第2の浸漬工程とを有する希土類元素添加ガラスの製造方法にあって、前記第1の堆積工程が、希土類元素による波長特性を調整する元素からなる元素群(A)から選択された共添加物(a)を添加して行われ、前記第2の浸漬工程が、該希土類元素と前記希土類元素のエネルギー

一変換特性を調整する元素からなる元素群(B)から選択された共添加物(b)を添加して行われ、かつ前記元素群(A)および(B)のいずれにも少なくともアルミニウムが含まれることを特徴とする、請求項2記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

5

4. 前記第2の浸漬工程で添加されるアルミニウムの濃度が1.5 mass%以下であることを特徴とする請求項3記載の希土類添加ガラスの製造方法。

10

5. 前記第1の堆積工程において添加されるアルミニウムの濃度が、前記第2の浸漬工程で添加されるアルミニウムの濃度と同じかそれ以上であることを特徴とする請求項4記載の希土類添加ガラスの製造方法。

15

6. 前記石英系ガラス微粒子集合体に希土類元素成分および共添加元素成分を含有させる前記浸漬工程後に、該希土類元素を添加する浸漬工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を乾燥させる乾燥工程と、該乾燥工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を脱水する脱水工程と、該脱水工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を焼結する焼結

20

工程とを含む希土類元素添加ガラスの製造方法において、前記乾燥工程と前記脱水工程との間に、前記浸漬工程により添加された希土類元素成分および／または共添加元素成分を酸化処理する酸化工程を含むことを特徴とする請求項2に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

25

7. 前記酸化処理は、酸素含有雰囲気で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から希土類元素成分及び共添加元素成分が完全に酸化される温度まで $600^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下の昇温速度にて上昇する工程で行われることを特徴とする、請求項 6 に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

8. 前記酸化処理の工程には、前記浸漬工程により添加された希土類元素成分又は共添加元素成分の少なくとも一方に含有される結晶水を除去する結晶水除去工程を含むことを特徴とする、請求項 6 に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

9. 前記結晶水除去工程は、酸素含有雰囲気中で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から実質的に結晶水が完全に除去される温度まで $30 \sim 240^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度にて上昇した後実質的に保持させる工程であることを特徴とする、請求項 8 に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

10. 石英系ガラスロッドの外周面にガラス層を形成することにより新たなガラスロッドを得る工程を有する光ファイバ母材の製造方法において、該ガラス層が形成される前のガラスロッドをその外周面の最大粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下となるように機械的手段で処理し、ついで前記外周面を洗浄した後に前記ガラス層を形成することを特徴とする、請求項 1 に記載の光増幅用ファイバの製造に用いられる希土類元素添加光ファイバ母材の製造方法。

1 1 . 石英系ガラスロッドの外周面にガラス層を形成することにより新たなガラスロッドを得る工程を有する光ファイバ母材の製造方法において、該ガラス層が形成される前のガラスロッドをその外周面の最大粗さが $3\mu\text{m}$ 以下となるように第 1 の機械的手段で処理し、
 5 ついで該第 1 の機械的手段により処理された該ガラスロッドをその外周面の最大粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下となるように第 2 の機械的手段で処理し、ついで前記外周面を洗浄した後に前記ガラス層を形成することを特徴とする、請求項 10 に記載の希土類元素添加光ファイバ母材の製造方法。

10

1 2 . 少なくとも一部に結晶を含むシリカ系ガラスからなる母材を、ガラス形成温度より高い温度で加熱し、その結晶がガラスから析出可能な冷却速度以上で冷却したことを特徴とする、請求項 1 に記載の光増幅用ファイバの製造に用いられるシリカガラス。

15

1 3 . 母材の作製法が、微粒子を堆積させシリカ系ガラス微粒子集合体を作製する工程と、その母材を緻密なガラス体にするために加熱処理を行う工程からなることを特徴とした、請求項 1 2 に記載のシリカガラス。

20

1 4 . 前記冷却速度が以下の式にて表されることを特徴とする請求項 1 2 に記載のシリカガラスの製造方法。

$$\text{冷却速度 (}^{\circ}\text{C/sec)} = -178 \times \ln(r) + 618$$

ここで、 r : 母材半径(mm)である。

25

15. 前記結晶が生成可能な冷却速度は材料の組成によって決定する速度とし、その冷却速度より以下の式から結晶化しない母材半径を決定することを特徴とする請求項12項記載のシリカガラスの製造方法。

$$5 \quad \text{母材半径 (mm)} = \text{EXP} \{ - (S - 618) / 178 \}$$

ここで、S：冷却速度（℃／sec）である。

16. 直径で5mm以上の希土類元素およびAl化合物を含有させた希土類元素添加シリカガラスにおいてAlの含有量が3.5mass%以上であることを特徴とする、請求項1記載の光増幅用ファイバの製造に用いられる希土類元素添加シリカガラス。

15

17. 前記結晶相の全体もしくは一部がムライトであることを特徴とする請求項12項記載の希土類元素添加シリカガラス。

18. 前記結晶はガラス相からの遷移もしくはガラス相からの析出によって、全体の体積が減少する材料であることを特徴とする請求項12項記載の希土類元素添加ガラス。

20 19. シリカ系ガラス原料を反応させて得られたシリカ系ガラス微粒子を堆積目標物に堆積させる光ファイバ母材の製造方法において、コア部またはクラッド部あるいはそれらの一部分が直径で5mm以下になるまでコアまたはクラッドまたはそのどちらかが結晶構造を有し、コア部またはクラッド部あるいはそれらの一部分が直径で5mm
25 以下になった工程で高温加熱し細径化してガラス状態に変えること

を特徴とする、請求項 1 記載の光増幅用ファイバの製造に用いられる希土類元素添加ガラスの製造方法。

20. 前記加熱処理が、1000℃～1500℃の範囲であることを
5 特徴とする請求項 13 項記載の希土類元素添加光ファイバ母材の製造方法。

21. 前記冷却処理の冷却速度が 400℃/sec 以上である事を特徴とする請求項 12 項記載の希土類元素添加光ファイバ母材の製造方法。

要 約 書

利得係数の波長スペクトルに於ける半値全幅が45 nm以上であり、且つパワー変換効率の最大値が80%以上である光増幅用ファイバ。第1の堆積工程が、石英系ガラス微粒子と共添加物(a)とを堆積させて、前記共添加物(a)が添加された石英系ガラス微粒子集合体を得る工程であり、第2の浸漬工程が、前記第1の工程で得られたガラス微粒子集合体を、希土類元素および共添加物(b)を含有する溶液中に浸漬して、前記ガラス微粒子集合体中に前記希土類元素成分および前記共添加物成分(b)を含有させる工程である、前記ファイバの製造に用いられる希土類元素添加ガラスの製造方法。

Fig. 1 (a)

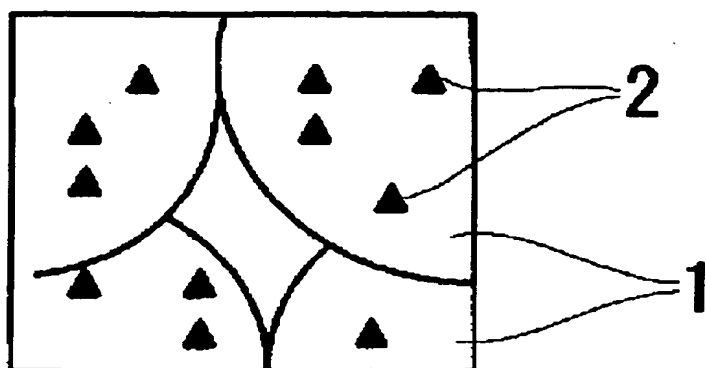


Fig. 1 (b)

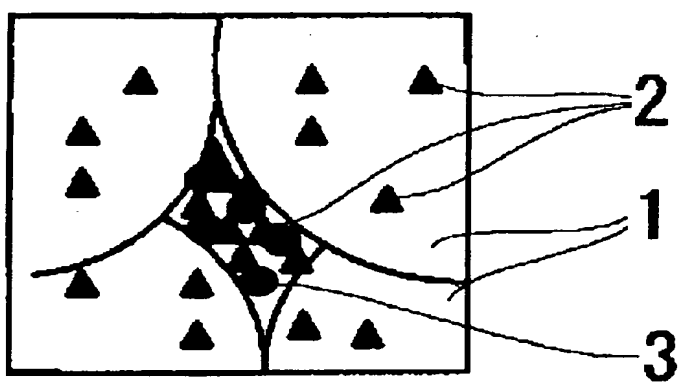


Fig. 1 (c)

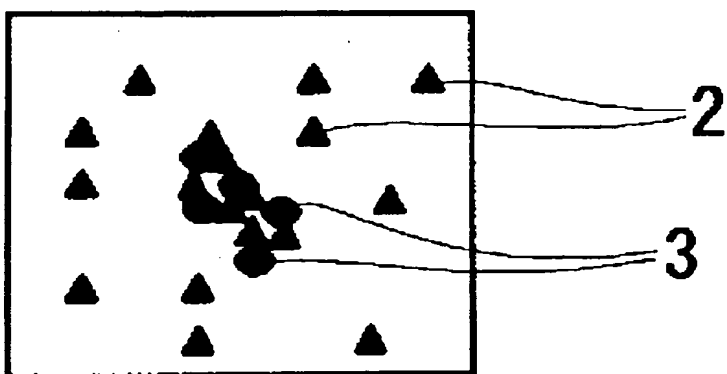


Fig. 2

(a)

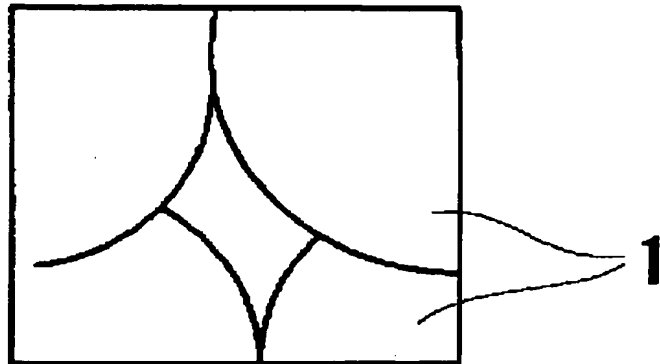


Fig. 2

(b)

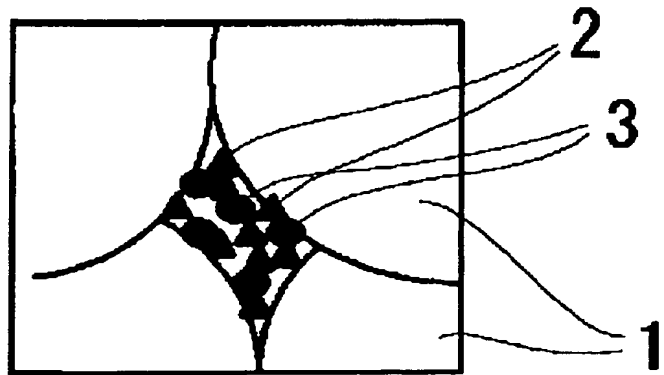


Fig. 2

(c)

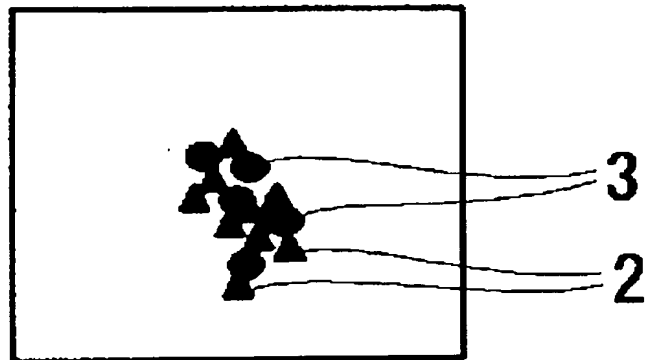


Fig. 3 (a)

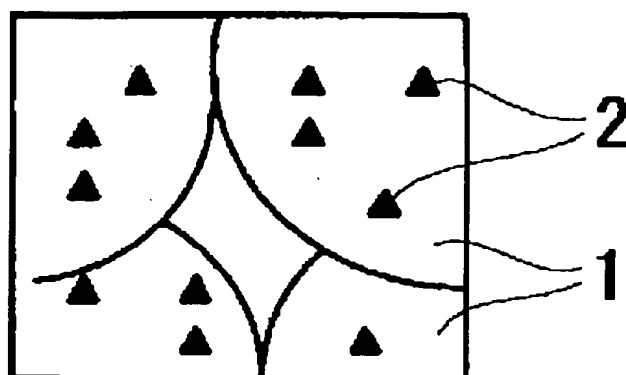


Fig. 3 (b)

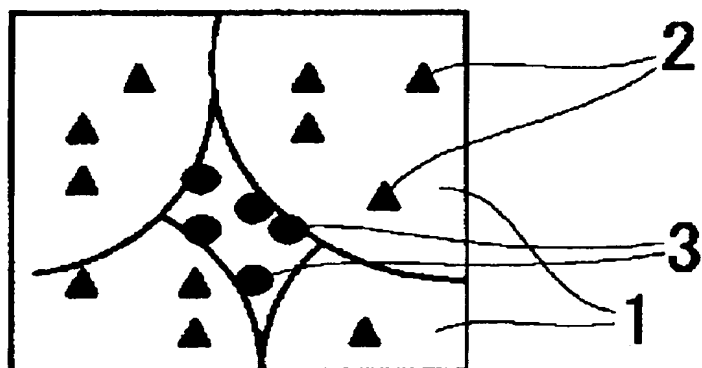


Fig. 3 (c)

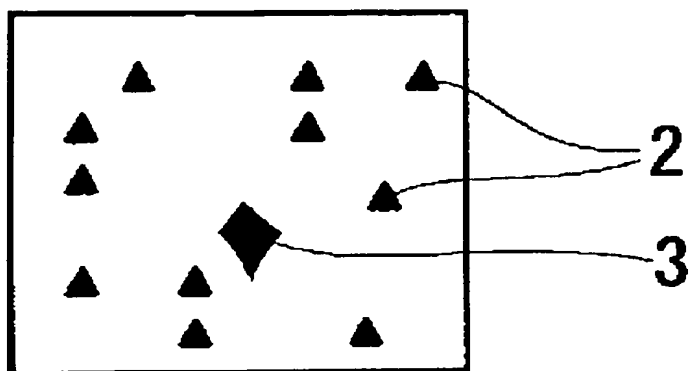
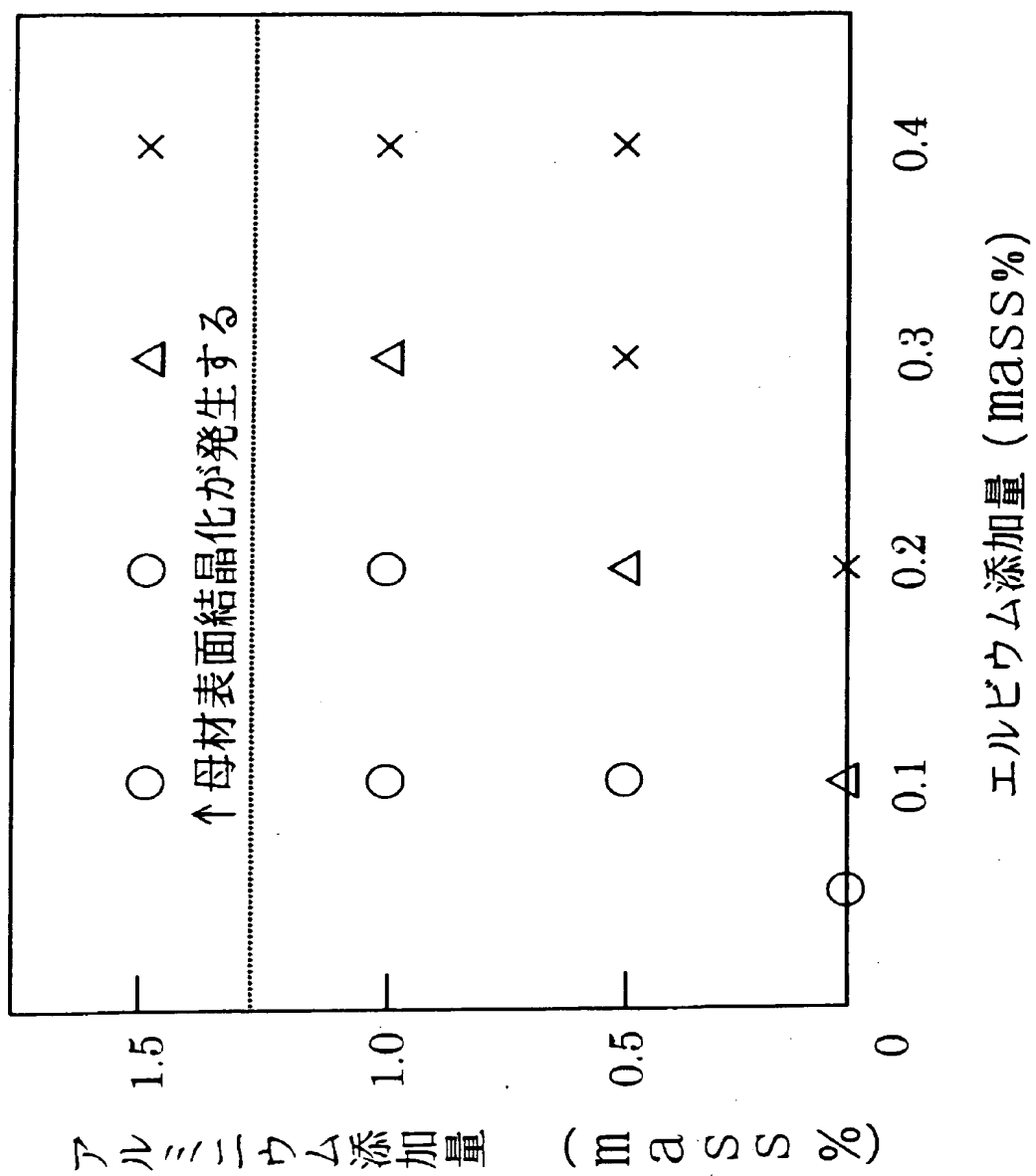
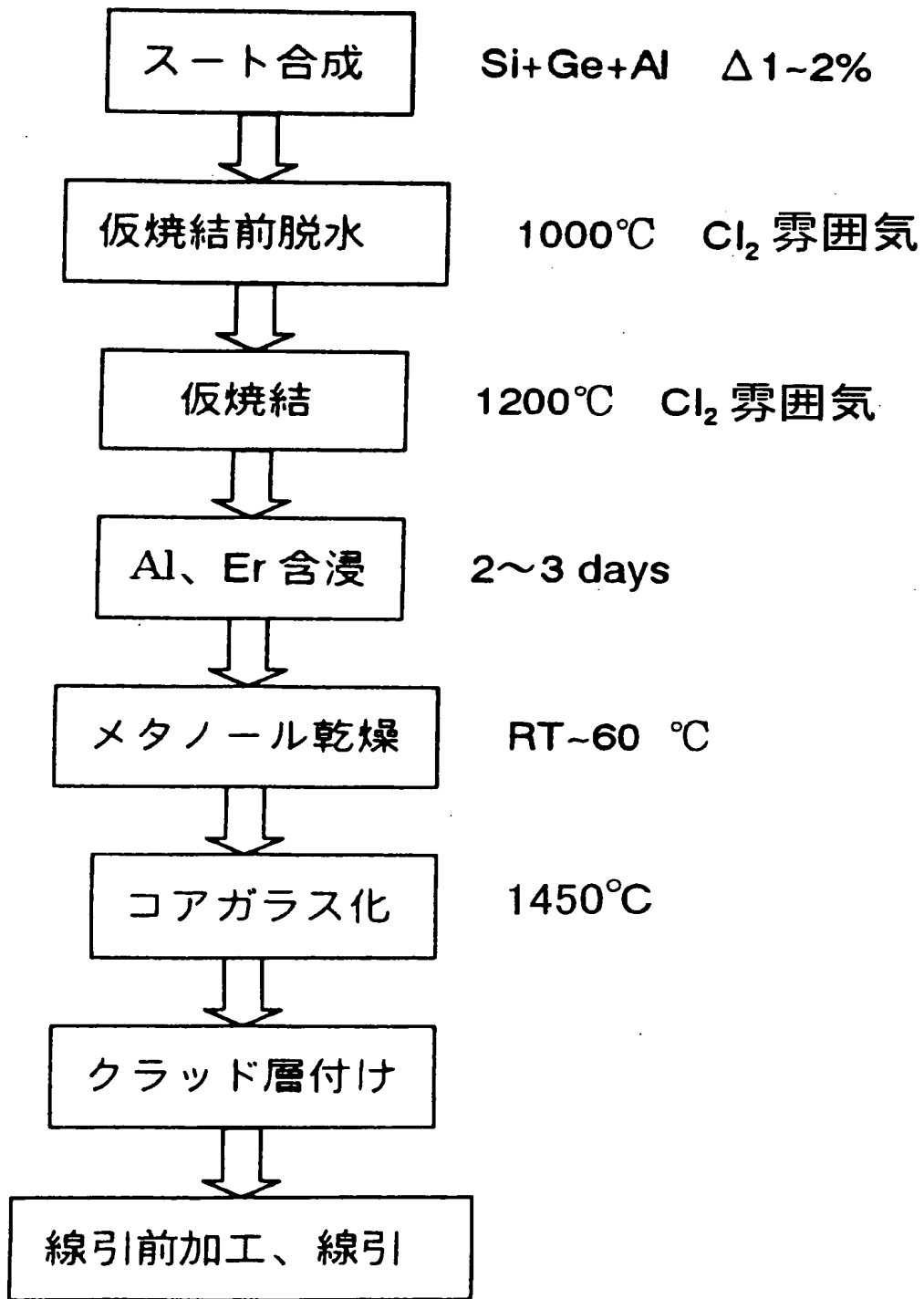


Fig. 4



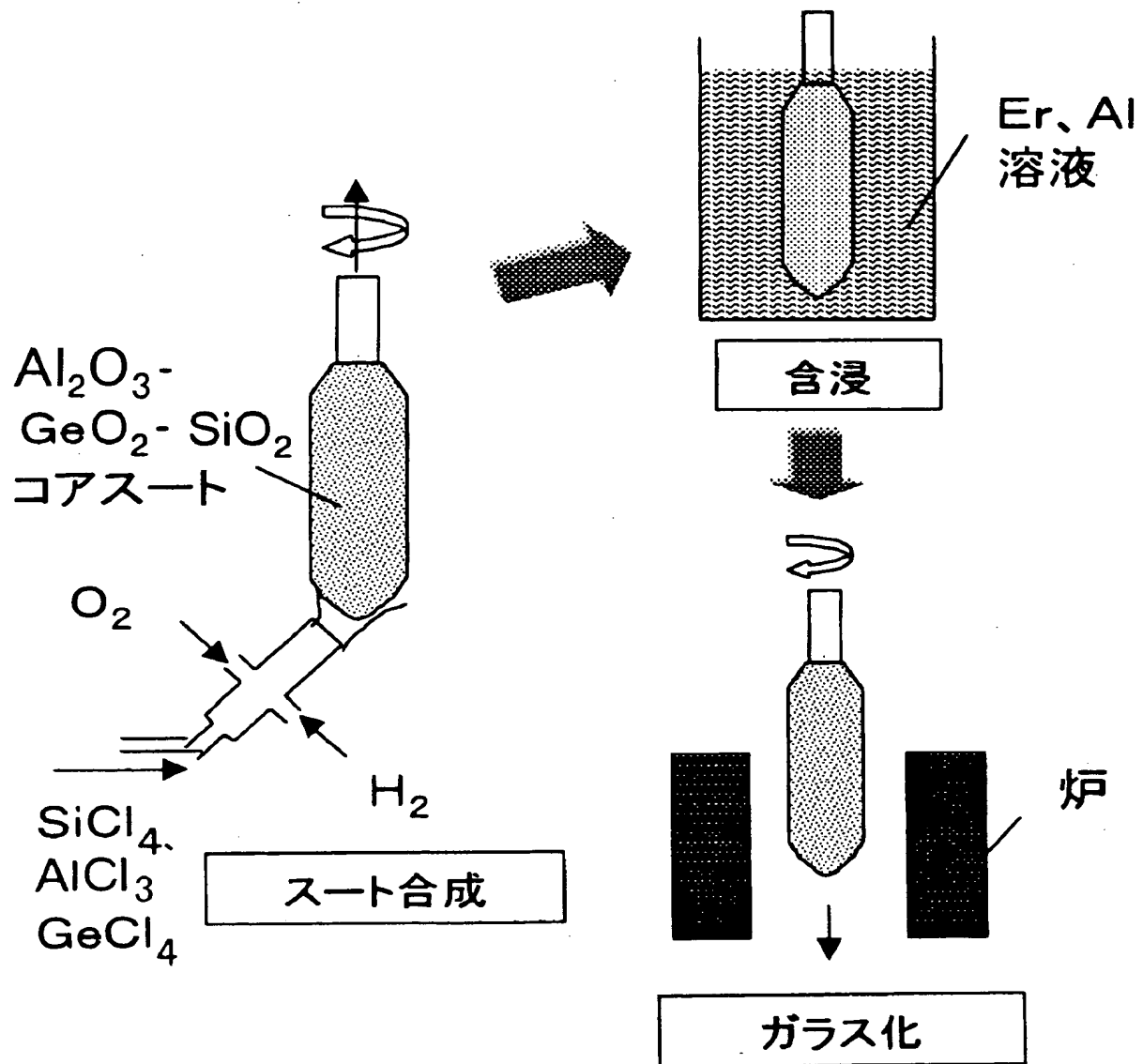
5/13

Fig. 5



6/13

Fig. 6



結晶水除去工程、酸化工程の昇温パターンの例

7/13

Fig. 7

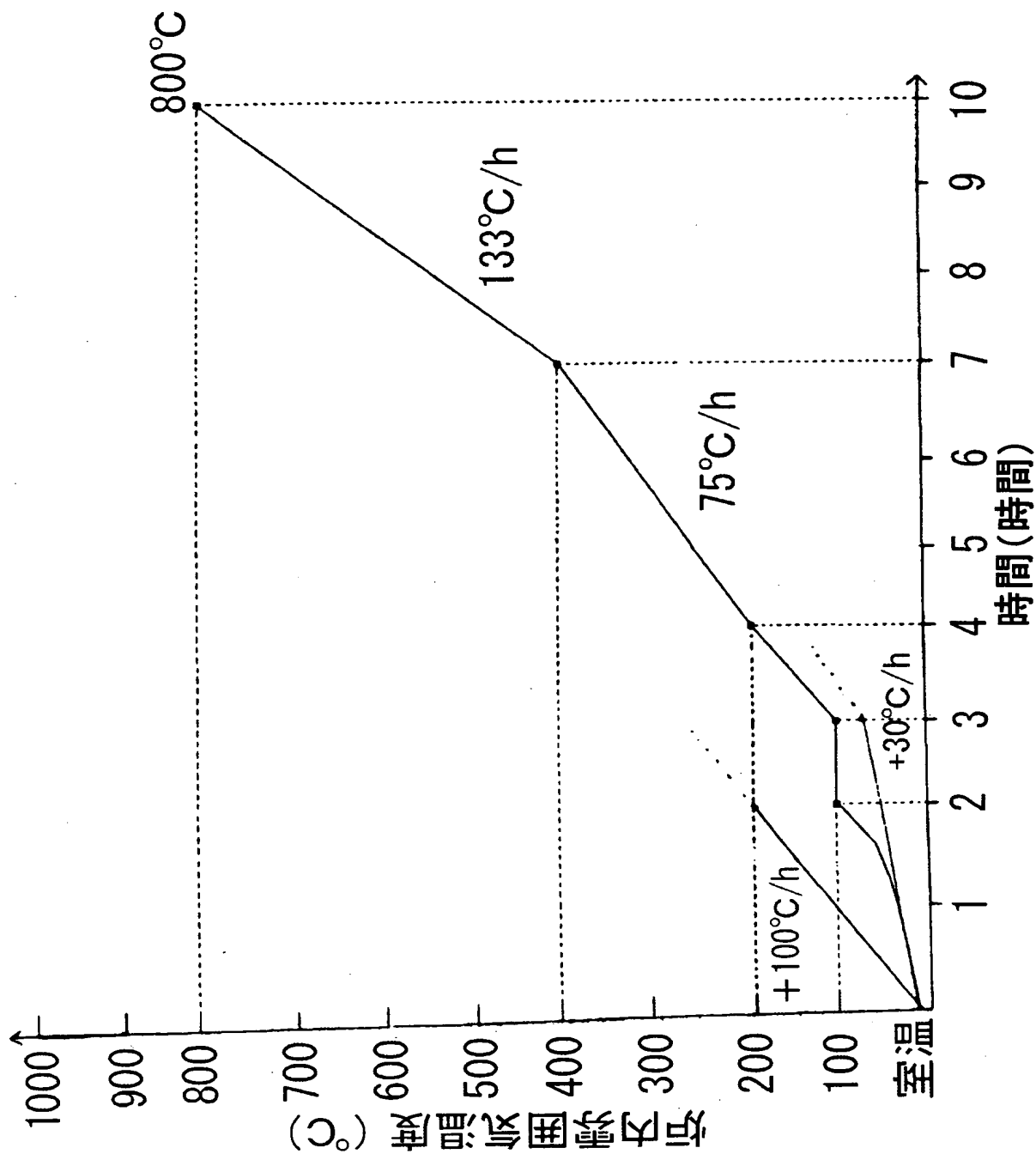


Fig. 8(a)

Al 低濃度 (3.5 mass %以下)

スタート合成

→ コアガラス化

→ (コアロッド作製)

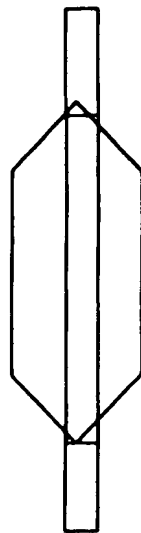
→ クラッド層付け



Si-Ge-Al スタート



Al 3.5 mass % 以下
焼結で透明化



クラッド層付け中も透明のまま

Fig. 8(b)

Al 高濃度 (3.5 mass%以上) コアを透明化

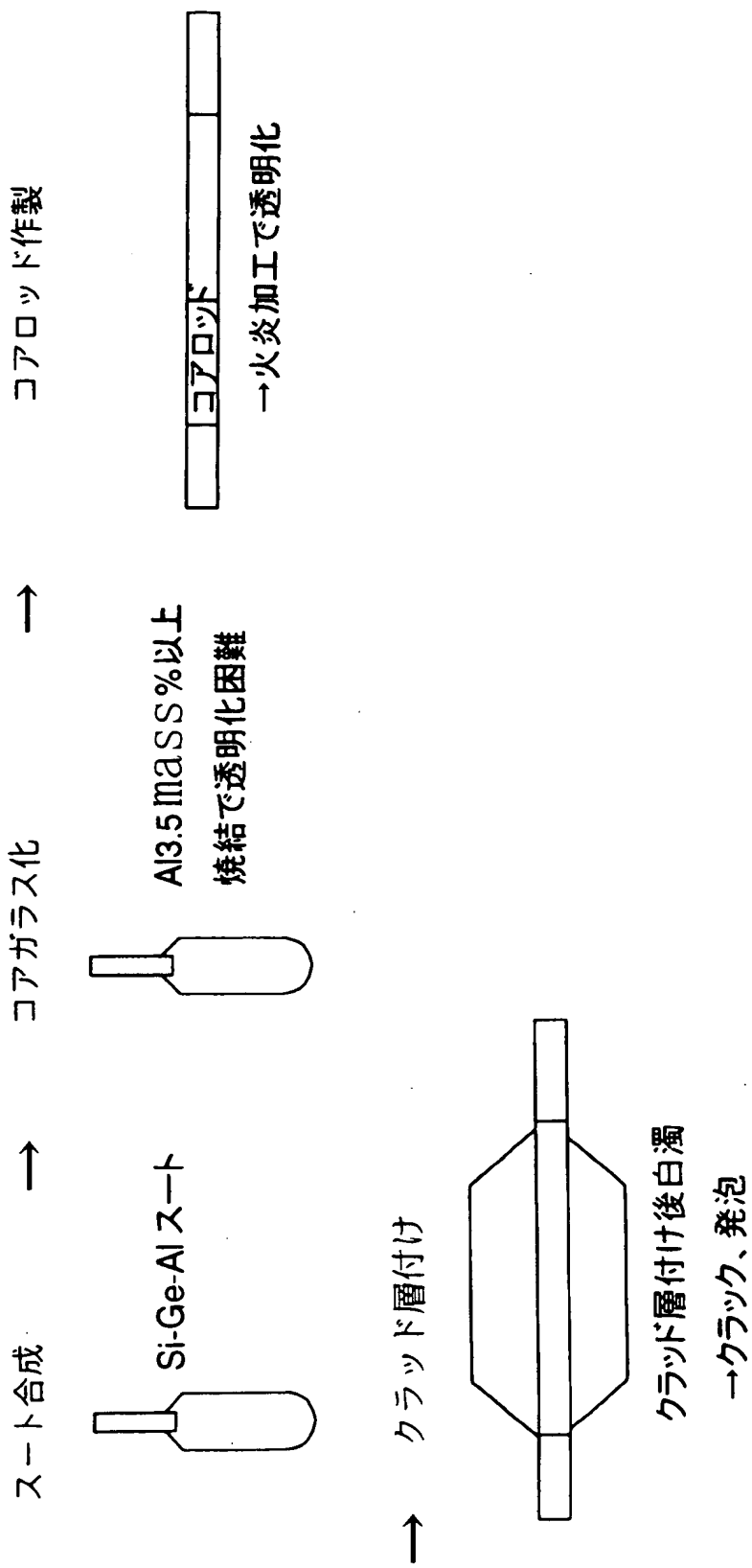
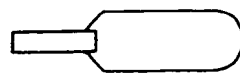


Fig. 8(c)

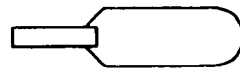
Al 高濃度 (3.5mass%以上) コアを白濁のまま

→ スート合成



Si-Ge-Al スート

→ コアガラス化



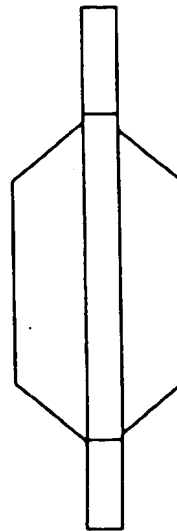
Al3.5mass%以上
焼結で透明化困難

→ コアロッド作製



→ 白濁のまま作製

→ クラッド層付け



クラッド層付け後白濁

発泡、クラックなし

Fig. 9

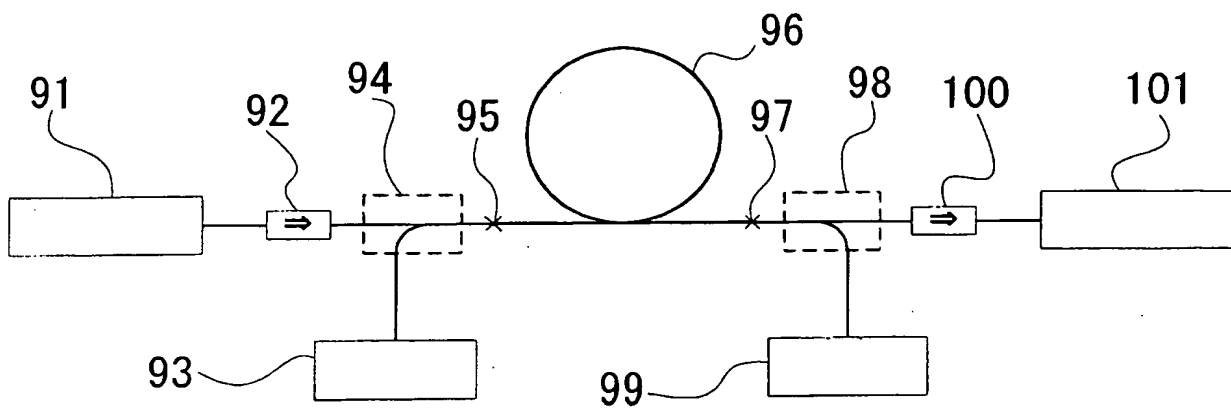
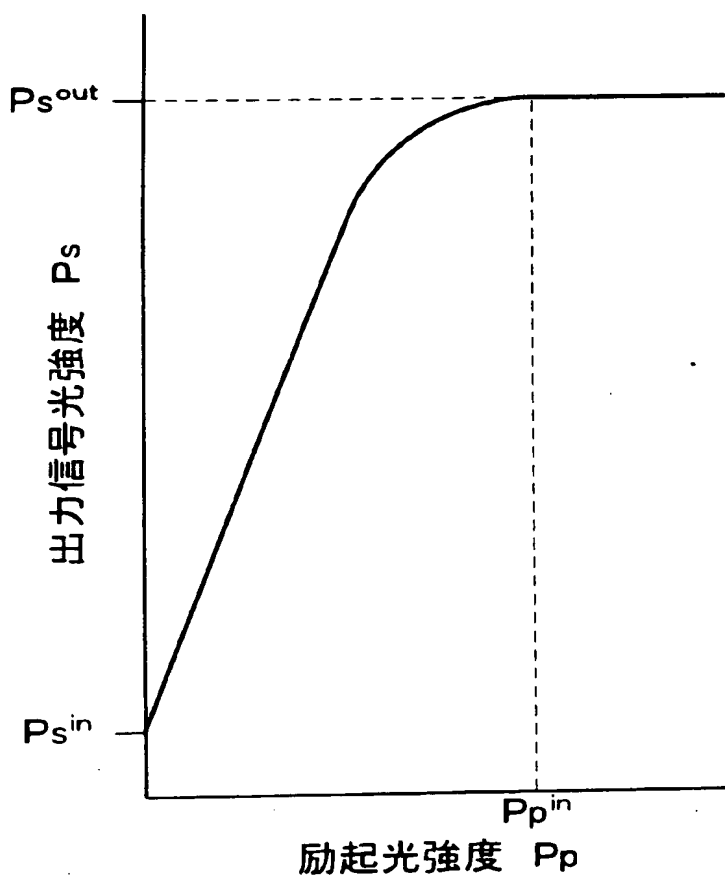


Fig. 10



12/13

Fig. 11

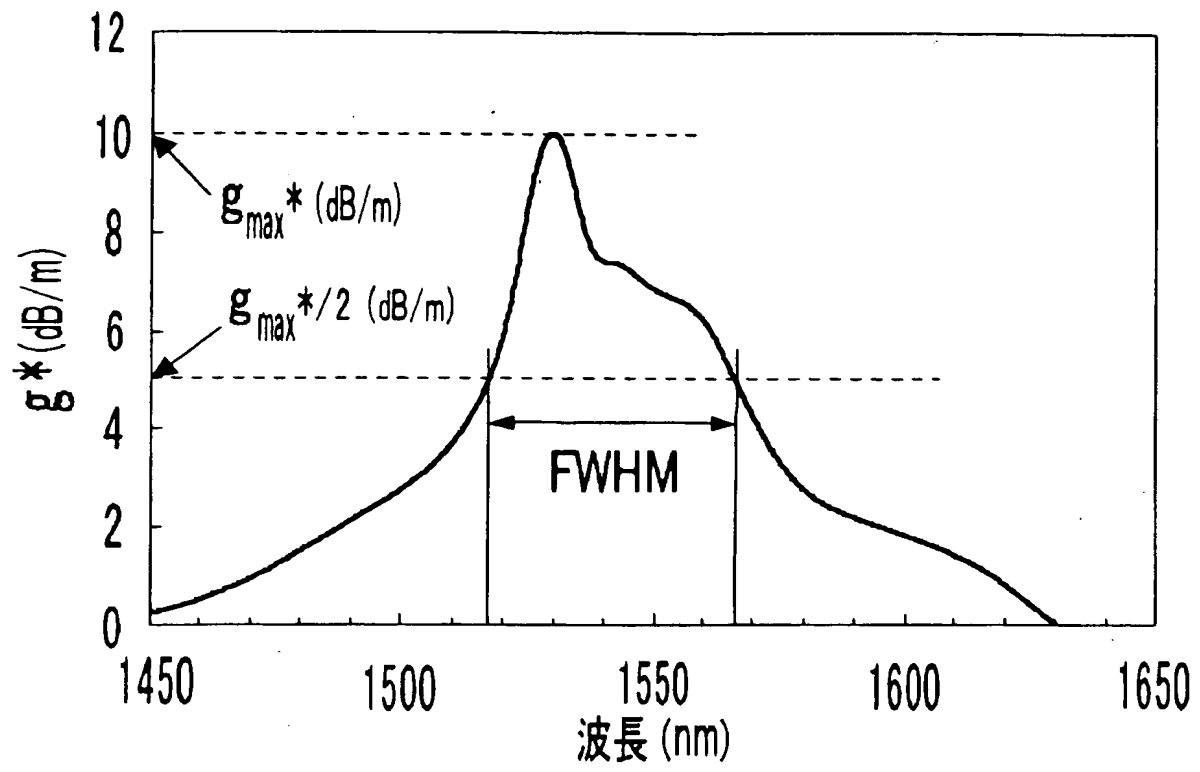


Fig. 12

